

過マンガン酸カリウム消費量の検討

林 貞 雄*

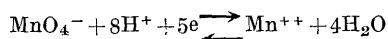
飲料水の有機物の定量における過マンガン酸カリウム消費量は、比較的精度の高い使用器具に対して data がなかなか一致してそろつてくれない。この原因を加熱温度と加熱時間および硫酸の添加量との三つのに起因していると考え、種々実験した結果、煮沸(約100°C)において約 20 min の加熱を要し、その場合の硫酸酸性は約 0.26~0.5Nが 適当であることを認めた

1 緒 言

筆者は、しばしば飲料水中のKMnO₄消費量の測定を行ったが、その際に、data がばらついて困ることがあった。そこでこの原因をつきとめるために、酸性溶液においてKMnO₄が、反応にあづかる条件を、変えて実験してみた。もとよりKMnO₄は、その温溶液で、反応が速やかに行われるのであるが、その場合問題になってくるものに温度がある。Hall氏¹⁾においては、dil H₂SO₄を加えて50~60°Cとなっており、アメリカのStandard Method²⁾および半谷氏³⁾では1:3 H₂SO₄ 3 mlの下で、70~80°CでN/100のH₂C₂O₄およびKMnO₄で滴定している。一方、Triebold氏⁴⁾によれば、1:1 H₂SO₄ 10mlの下で80~90°Cで行っている。

とくに水の分析では、その有機物がKMnO₄によって酸化されるためには、必要な温度にしばらく保たなければならないので、当然加熱時間も問題になってくる。一例を上げれば、三宅氏⁵⁾および国土調査の水質分析法⁶⁾では、50 mlの試水に対して1:3 H₂SO₄ 5~10 mlおよびN/100 KMnO₄ 10mlを加えて、Water bath上で15 min 100°Cに保ち、のちN/100 H₂C₂O₄で、さらにKMnO₄で滴定しているが水道協会⁷⁾ および厚生省⁸⁾の検査法では、試水100mlに1:2 H₂SO₄ 5 mlとN/100KMnO₄ 10 mlを加えてAsbestos上で、5 min の煮沸をしてからN/100H₂C₂O₄でさらにKMnO₄で滴定している。

また酸性溶液でのKMnO₄は、



の如くH⁺を得る方法としてHCl 酸性かHNO₃酸性およびH₂SO₄ 酸性が考えられるが、HClは濃い液ではKMnO₄と還元的に反応し、稀い液では鉄ionの共存で、KMnO₄によりCl gas

*化学助手

が発生したりする。 HNO_3 は、それ自身が酸化力があって、いずれも定量に悪影響をおよぼすことが知られている⁹⁾。そこで当然 H_2SO_4 が採用される訳だが、その濃度において、反応方程式より理論的必要量は算出されるが、実際にはそれ以上多く添加している場合が多い¹⁰⁾。そこで、 H_2SO_4 の多い少いが、data にどのように影響するかも考えなければならなくなってきた。

以上のことから筆者は、水の分析ではそれ程正確な値が得られなくても、実用上支障がないが、なるべくなら正しいdataを期待するため、種々実験的に調べたので、その結果をここに報告する。

II 実 験

1. 試 薬

N/100 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 市販品特級をSørensen¹¹⁾のAlcohol析出法により精製し、N/10溶液を作った。これを10倍に稀釈して、 KMnO_4 の標定に用いた。

N/100 KMnO_4 市販品の最純で、約N/10溶液を作り、2 hr煮沸した後暗所に24 hr放置した。3G-3 glas filer でろ過し黒紙を貼った瓶に入れ¹²⁾、使用に先だって10倍にうすめた。

N/100 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 市販品の最純を、3N HCl溶液からの再結晶法で精製し¹³⁾、N/10溶液とし使用時に10倍にうすめた。N/100 KMnO_4 で標定して $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の力価を1になるように調整した。

1:1および1:2 H_2SO_4 特級 H_2SO_4 1容に蒸留水1容および2容を加え、液温のさめない中にN/10 KMnO_4 を滴加して、 H_2SO_4 中に存在する被酸化物を消去した。

また研究実験によつて得た何らかの結果を、実際に試験すべき飲料水に適用した場合異なった現象が現われてしまつては困るので、この点とくに、水道水や井戸水をも用いて併せて実験してみた。使用水は次の如くである。

蒸留水 水道水より一回だけの蒸溜によつて得たもので、 CO_2 gasは追いだしてない
水道水 (長野県短期大学化学研究室) 蒸発残渣 411 mg/l, Cl^- 13.1 mg/l, Fe^{2+}
 NO^- および硫化物は無し。

井戸水No.1 (長野市相之木T氏宅) 蒸発残渣354mg/l, Cl^- 15.4 mg/l, Fe^{2+} 0.072 mg/l, NO^- と硫化物は無し。

井戸水No.2 (長野市西尾張部H氏宅) 蒸発残渣 195 mg/l, Cl^- 14.7mg/l, Fe^{2+} NO^- および硫化物は無し。

2. 加熱温度

試水100mlをPipetteでConical flask(30 min蒸気洗淨したもの)にとり1:2 H₂SO₄ 5mlを加え、さらに10 mlのN/100KMnO₄をBuretteより加えて、60W電熱の上で50, 60, 70, 80, 90, 100(°C)の各温度に液温を高め、後 Sliduxで Volt を50~70Vに下げた300 W電熱の上で5 minだけ保った。この場合、各温度には±2°Cの幅をもたせ、その範囲内にとどめた。電熱からおろしてすぐ、N/100 H₂C₂O₄ 10 mlをPipetteで加えて KMnO₄の紅色を消してから再び 100/N KMnO₄をBuretteから滴下して、30 sec 間微かに紅色が見られるところを終点とした。この時の滴下量 ml をTab. 1 に示す。またこの際の温度降下は 11~18°Cであった。なお加熱時および滴定時には、たえず温度計 (1/1°C水銀) を攪拌棒の代用として、攪拌と温度の読みを兼ねた。

Tab.1 但し N/100 KMnO₄ の力価は0.935

		50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
蒸溜水	1 回	0.88	0.83	0.89	1.01	0.97	1.04
	2 回	0.85	0.88	0.91	1.00	1.01	1.01
	3 回	0.82	0.84	0.87	1.00	1.03	1.01
水道水	1 回	...	1.15	...	1.21	1.33	1.42
	2 回	...	1.15	...	1.19	1.36	1.42
	3 回	...	1.12	...	1.18	1.37	1.43
井戸水 no. 1	1 回	...	1.24	...	1.38	1.53	1.62
	2 回	...	1.22	...	1.37	1.56	1.68
	3 回	...	1.14	...	1.45	1.50	1.64

3. 加熱時間

試水100 mlに1:2 H₂SO₄ 5mlを加え、Asbestos上で液温を100°Cに上げ、その温度を保持しながら、5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 minの各時間加熱を続けた場合のN/100 KMnO₄の滴下量 mlをTab. 2 に示す。この際の実験操作を簡略に記したが、細い点については2に述べた温度の場合と全く同じである。

Tab. 2 但しN/100 KMnO₄の力価は0.935

		5min	10min	15min	20min	25min
蒸溜水	1 回	1.05	0.99	0.95	0.96	0.97
	2 回	1.02	0.98	0.94	0.93	0.98
	3 回	1.00	1.00	0.98	0.97	0.97
水道水	1 回	1.47	1.39	1.47	1.57	1.56
	2 回	1.37	1.40	1.48	1.55	1.57
	3 回	1.42	1.42	1.48	1.55	1.53
井戸水 no. 1	1 回	1.65	1.80	1.96	2.22	2.14
	2 回	1.65	1.82	2.05	2.20	2.18
	3 回	1.64	1.82	2.01	2.18	2.20

(Tab. 2 の続き)

井戸水 no. 2	1 回	2.39	2.45	2.51	2.67	2.60
	2 回	2.30	2.45	2.47	2.70	2.61
	3 回	2.35	2.47	2.53	2.66	2.62

4. 硫酸々性

試水100 ml に, 1:1 H_2SO_4 を0.3~30 ml 加えて試水の酸性濃度を, 0.04N, 0.26N, 0.5N, 1N, 3N, 5N に各々調製した後, Asbestos 上で100°Cに 5 min保った場合の, N/100 $KMnO_4$ の滴下量 ml を Tab. 3 に示す。なお実験操作は 2 に述べた温度の場合と全く同じである。

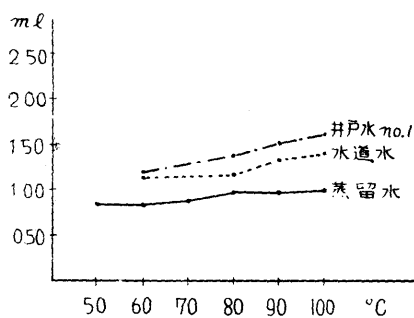
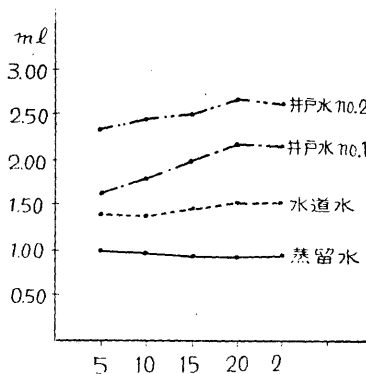
Tab. 3 但しN/100 $KMnO_4$ の力価は0.935

		0.04N	0.26N	0.5N	1 N	3 N	5 N
蒸溜水	1 回	2.28 [※]	0.97	1.02	1.29	1.31	1.08
	2 回	1.18 [※]	1.07	1.03	1.12	1.33	1.70
	3 回	1.22	1.02	1.09	1.21	1.38	1.77
水道水	1 回	1.36 [※]	1.40	1.46	1.76	2.80	3.50
	2 回	1.40	1.40	1.42	1.49	1.97	4.02
	3 回	1.42	1.46	1.45	1.58	2.08	2.66
井戸水 no. 1	1 回	1.55	1.60	1.65	2.32	2.80	4.44
	2 回	2.68 [※]	2.31	2.52	3.23	4.10	5.79
	3 回	1.53	2.18	2.31	3.09	3.67	5.14

※印は加熱により液が褐色になったもの

■ 結 言

Tab. 1~3 の data を見やすくするために, Tab. 1では使用した水の各温度ごとに平均値を出し, Tab. 2では各時間ごとに, そして Tab. 3では各濃度ごとに 平均値を出してグラフに描き, Fig. 1~3として次に示す。

Fig. 1 各温度に5min保った場合の
滴定量の平均Fig. 2 100°Cに各時間保った場合の
滴定量の平均

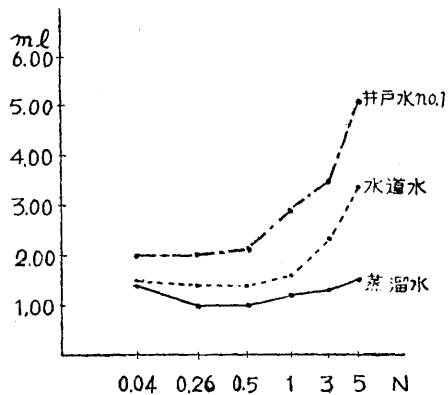


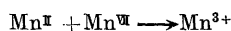
Fig. 3 試料液の酸性を変化させて
100°Cの5 min 保った場合
の滴定量の平均

そこで、初めに 温度については、Tab.1 および Fig.1 を参照してもわかるごとく、 KMnO_4 と有機物（他の被酸化物も含む）との反応系においては、温度の上昇とともに KMnO_4 の消費量が比例して多くなっている。ただし蒸留水（有機物がないため実際には試薬のみの反応にとどまっている）だけでは 80°C 以上では KMnO_4 の量が一定している。これは KMnO_4 の反応は、 80°C あれば反応方程式どおりに、進行することを示したものと見える。しかし、井戸水などの data から察して、実際に水質分析を行う場合に加熱温度を 5 min 間だけなら一概に何度でよいとは決定できないようである。けれども、有機物の酸化を、比較的早く完全に行うには、やはり煮沸する温度（ 100°C ）が望ましいように考えられるので、その点について次に記す。

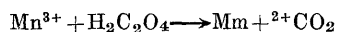
Tab.2 および Fig.2 から、 KMnO_4 消費量は、20 min までは時間の延長とともに比例しているが、20 min を過ぎると、ほとんど平衡の状態のやうに見えることからして、有機物の定量において、できるだけ正確な data を望むならば少なくとも 100°C で、20 min 間の加熱時間を要するといえる。しかし実用分析では、 100°C で 20 min 間の加熱は非常に困難な問題である。とくに化学分析の条件の一つである迅速性が、いたずらに遅れるのはさげがたく、そのためにやむを得ず加熱時間の短縮をする場合があるが、注意しなければならない点は定めた加熱時間を守ること、できるだけ早く、定めた温度に達するようにすることである。そうすれば data は一致してくるが、そうでない場合には、非常にかけはなれた data がでてくる。

さらに H_2SO_4 の問題については、試水の H_2SO_4 酸性濃度が 0.04 N の場合は、添加する

H₂SO₄の量が不足だったので、液が褐色となってしまった。これは、次式の如くMnO₂の析出によるものと思われる。しかし 0.26 N 以上では、そのやうな異状反応がなく、0.26 ~ 0.5N では井戸水を除いては、比較的 data がよくまとまっている。つまり添加するH₂SO₄量の、適当なものと解され、試水100 ml に対して、1 : 2 H₂SO₄を2.5~5ml 加えた場合に相当する。一方 1 N及び 3 NではKMnO₄の消費がだんだん増加し、5 Nでは甚だ多く費いやしている。なぜこのように多く費やすかは、はっきりしていないが、多分 Manganous - saltがPermanganateと反応してMn³⁺となり、



この Mn³⁺の一部はH₂C₂O₄を酸化する。残部は H₂C₂O₄と錯化合物 Mangan Oxalate (Mn^{III})を生成して¹⁴⁾ しまつて、しかも、加えられたH₂SO₄の過剰のために再び分解しないのであらうと考えられる。



以上、実験的に種々考察をしたが、附随してくるその他の問題については、次の機会に発表したいと思っている。

終りにのぞんで、終始ご懇篤なご指導を賜つた、本学の中村九郎先生に対し、衷心より深甚なる謝意を表すと共に外国文献の閲覧に特別の便宜を寄与された長野A, C, C, の山岸、宮沢両館員に、厚くお礼申しあげる。

文 献

- 1) W.T.Hall; Analytical Chemistry 2,538(1951)
- 2) A.P.H.A. & A.W.W.A; Standard Methods for The Examination of Water and Sewage 9th ed.123(1947)
- 3),6) 半谷高久;分析化学 6,362(1956)
- 4) H.O.Triebold; Quantitative Analysis 88(1946)
- 5) 三宅泰雄, 松居秀夫;水の化学分析法 137(昭和18)
- 7) 日本水道協会;飲料水の判定標準とその試験法 76(1955)
- 8) 厚生省;飲料水検査指針 61(1951)
- 9) 山根靖弘;薬品分析学 115(1956)
- 10) 日本分析化学会;分析化学講座 9-A,84(1957)
- 11) Sørensen; Z.Anal.Chemi. 36,640(1897)
- 12) 加藤多喜雄;日化誌 42,408
- 13) 三堀重光, 石原平太郎, 加藤保孝;試薬註解 1,94(1953)
- 14) J.M.Kolthoff;容量分析の理論(高木誠司訳) 149(1930)